

بررسی آزمایشگاهی آلکیلاسیون بنزن موجود در برش بنزن با استفاده از پروپیلن در

حضور زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست

جعفر محمودی، محمد نادر لطف الهی و علی حقیقی اصل*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۳/۳/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۲۲

چکیده:

در این تحقیق آلکیلاسیون بنزن موجود در برش بنزن با استفاده از زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست و پروپیلن به عنوان عامل آلکیلاسیون در شرایط مختلف آزمایشگاهی بررسی شده است. بررسی نتایج آزمایش ها نشان داد که با افزایش نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) از ۱ تا ۷، ضریب انتخاب گری کیومن به عنوان محصول اصلی واکنش از ۷۱/۰۴۲٪ تا ۸۱/۳۶۹٪ افزایش می یابد در حالی که درصد تبدیل بنزن در این محدوده کاهش می یابد. همچنین با افزایش دما از ۱۴۰ تا ۲۰۰°C، ضریب انتخاب گری کیومن از ۷۹/۵۷۹٪ به ۶۷/۹۶۵٪ کاهش می یابد اما روند تغییر درصد تبدیل بنزن در این محدوده دمایی، صعودی است. با توجه به نتایج بدست آمده، ZSM-5 ضریب انتخاب گری مناسبی در تولید کیومن به عنوان محصول اصلی واکنش آلکیلاسیون بنزن دارد.

واژه‌های کلیدی: کیومن، بنزن، آلکیلاسیون، ZSM-5، پروپیلن.

۱- مقدمه

در واکنش آلکیلاسیون بنزن با اولفین های سبک، هدف تولید اتیل بنزن یا ایزوپروپیل بنزن (کیومن) می باشد. اتیل بنزن یک ماده واسط برای تولید استایرن می باشد و از ایزوپروپیل بنزن نیز برای تولید فنل و استون استفاده می شود [۱]. در این فرآیند از اولفین های سبک مانند اتیلن و پروپیلن، الکل ها مانند اتانول و ایزوپروپانول به عنوان عامل آلکیلاسیون استفاده می شود. یکی از پارامتر های تاثیر گذار در فرآیند آلکیلاسیون کاتالیست می باشد. در گذشته اغلب از آلومینیوم کلراید، اسیدسولفوریک، اسیدفسفریک و سایر اسیدهای معدنی به عنوان کاتالیست استفاده می شد. کاتالیست های هموزن فوق دارای معایبی از قبیل: سمیت بالا، خوردگی، خلوص کم محصول تولیدی، تولید مقدار زیادی محصول نامطلوب و تخریب محیط زیست می باشند و همچنین جداسازی و بازیابی آن ها نیز مشکل است [۴-۲]. با توجه به عوامل گفته شده استفاده از کاتالیست های هتروژن مناسب تر می باشد. در این میان زئولیت ها مورد توجه بیشتری

* نویسنده مسئول: علی حقیقی اصل، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان. Email address: ahaghighi@semnan.ac.ir

قرار گرفتند زیرا این ترکیبات هیچ یک از معایب گفته شده در مورد کاتالیست های هموزن را ندارند و همچنین سازگاری مناسبی با محیط زیست دارند [۵-۶]. مقالات زیادی [۷-۱۱] راجع به آلکیلاسیون بنزن در حضور زئولیت ها به عنوان کاتالیست ارائه شده است. در برخی از مقالات از الکل ها به عنوان عامل آلکیلاسیون استفاده شده است. چانداوار و همکاران [۱۲] با استفاده از زئولیت ZSM-5، جان یوان و همکاران [۱۳] با استفاده از زئولیت ZSM-5 با نسبت های مختلف SiO_2/Al_2O_3 و اسریدوی و همکاران [۱۴] با استفاده از زئولیت 13X، آلکیلاسیون بنزن با اتانول را بررسی کردند. والتیرا و همکاران [۱۵] از ترکیب $MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ به عنوان کاتالیست، ساسیدهاران و همکاران [۱۶] از زئولیت NCL-1، داس و همکاران [۱۷] از ترکیب ZrO_2-TiO_2 به عنوان کاتالیست، آنتونی راج و همکاران [۱۸] از غربال های مولکولی آلومینو فسفات و کاستر و همکاران [۱۹] از زئولیت H/ β به عنوان کاتالیست در فرآیند آلکیلاسیون بنزن با ایزوپروپانول استفاده کردند. در بعضی از مقالات برای آلکیلاسیون بنزن خالص در فاز بخار از پروپیلن استفاده شده است. سیفرت و همکاران [۲۰] آلکیلاسیون بنزن خالص با پروپیلن را بررسی کردند. آنها از کاتالیست β برای بررسی بهتر مکانیسم انجام واکنش آلکیلاسیون بنزن و پروپیلن در فاز بخار استفاده کردند. ژانگ یو و همکاران [۲۱] از زئولیت های MCM-22 و MCM-36 به عنوان کاتالیست در آلکیلاسیون بنزن خالص با پروپیلن استفاده کردند. نتایج آزمایش های آن ها نشان داد که هر دو نوع زئولیت عملکرد مناسبی در آلکیلاسیون دارند اما نتایج حاصل از زئولیت MCM-22 در آلکیلاسیون بنزن بهتر از زئولیت MCM-36 است. در این تحقیق آلکیلاسیون بنزن موجود در برش بنزن بررسی شده است. در آزمایش های انجام شده از پروپیلن به عنوان عامل آلکیلاسیون و از زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست استفاده شده است. واکنش آلکیلاسیون در فاز مایع و در نتیجه در دمای کمتری نسبت به واکنش های فاز بخار انجام شده است. تاثیر پارامترهای دمای واکنش و نسبت مولی بنزن به پروپیلن بر درصد تبدیل بنزن و انتخاب پذیری کیومن و سایر محصولات بررسی شده است.

۲- شرح آزمایش و تجهیزات

بنزن (با خلوص ۹۹/۵٪)، هگزان (با خلوص ۹۸٪)، کیومن (با خلوص ۹۹٪) و اتانول (با خلوص ۹۹/۹٪) از شرکت مرک ۱ آلمان، ۱ و ۳- دی ایزوپروپیل بنزن (با خلوص ۹۶٪) از شرکت آلفا ایسر ۲ انگلیس، ۱ و ۴- دی ایزوپروپیل بنزن

¹ Merck Co. Germany

² Alfa Aesar Co. England

(با خلوص ۹۹٪) از شرکت آکروس^۱ و پروپیلن (با خلوص ۹۹٪) از شرکت ایر پروداکت^۲ خریداری شدند. مشخصات برش بنزین مورد استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

در این آزمایش ها از زئولیت ZSM-5 سنتز شده توسط شرکت زئوکم^۳ به عنوان کاتالیست استفاده شده است. مشخصات زئولیت ZSM-5 در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات برش بنزن استفاده شده در این تحقیق

ماده شیمیایی	درصد وزنی
بنزن	۹۴/۱۶
هگزان	۴/۷۸۱
مواد دیگر	۱/۰۵۹

جدول ۲. مشخصات زئولیت ZSM-5 استفاده شده در این تحقیق.

آنالیز مواد موجود در زئولیت:			
سدیم	۴۴۷ پی پی ام	سیلیسیم (SiO ₂)	۹۶/۳ درصد وزنی
پتاسیم	۴۲ پی پی ام	آلومینیوم (Al ₂ O ₃)	۳/۳ درصد وزنی
کلسیم	۲۴۰۲ پی پی ام	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	۵۰/۲
منیزیم	۳۶۲ پی پی ام	قلیائیت کل	۰/۲۹ درصد وزنی
آهن	۱۸۲ پی پی ام		
داده های فیزیکی:			
شکل بلور	کروی	اندازه کلوخه ^۴ (d10)	۱ میکرون
سطح ویژه (تست BET)	۳۳۲ (m ² /g)	اندازه کلوخه (d50)	۳/۱ میکرون
اندازه کریستال (d50)	۳ میکرون	اندازه کلوخه (d100)	۷/۳ میکرون
کریستالینیتی	۹۵٪		

داده ها، ارائه شده از طرف شرکت سازنده می باشد.

آزمایش ها در داخل راکتور ناپیوسته مجهز به هیتر کمربندی با دقت دمایی $\pm 2^{\circ}\text{C}$ انجام شده است. در هر آزمایش مقدار مشخصی از برش بنزن، پروپیلن و کاتالیست فعال شده (در دمای 300°C به مدت ۲ ساعت) به کمک ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ gr و از نوع (A & D Company, GF-600, Japan)، توزین و به داخل راکتور ریخته می شوند. برای اختلاط مناسب، مخلوط با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه هم زده می شود. سپس دمای راکتور را با هیتر به دمای مناسب رسانده و با

¹ Acros Organics Co. USA

² Air product Co. UAE

³ Zeochem Company

⁴ Agglomerate Size

استفاده از گاز نیتروژن فشار راکتور در محدوده ۵۰-۴۰ بار تنظیم می شود. پس از ۲ ساعت از انجام واکنش، مخلوط از راکتور تخلیه شده و با انجام فیلتراسیون کاتالیست از مخلوط جدا و مقدار ی از این مخلوط برای آنالیز نمونه برداری می شود. آنالیز نمونه ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) انجام می شود. نمونه ها قبل از تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی، ابتدا به وسیله حلال مناسب رقیق شده و هر نمونه سه بار به GC تزریق و میانگین آنها گزارش می شود. کالیبراسیون GC با استفاده از مواد خالص و با استفاده از روش استاندارد خارجی انجام می شود. انحراف میانگین داده های کالیبراسیون ۰.۳۹٪. به دست آمد. دستگاه کروماتوگرافی گازی دارای ستون Capillary از نوع TRB-WAX می باشد. طول ستون ۶۰ متر و قطر آن ۰/۳۲mm می باشد. این دستگاه دارای فاز ساکنی از جنس پلی اتیلن گلیکول می باشد که ضخامت فیلم آن ۰/۵ mm می باشد. همچنین دتکتور دستگاه از نوع HID^۲ می باشد. تنظیمات دمایی مربوط به انژکتور، دتکتور و ستون دستگاه در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. برنامه دمایی ستون GC در آنالیز محصولات آلکیلاسیون برش بنزن.

مرحله	دمای اولیه (°C)	زمان اولیه (دقیقه)	شیب افزایش دما (°C/min)	دمای نهایی (°C)	زمان نهایی (دقیقه)
۱	۱۰۰	۵	۵	۱۲۰	۲
۲	۱۲۰	۲	۱۰	۲۲۰	۲

۳- بحث و نتیجه گیری

داده های آزمایشگاهی آلکیلاسیون بنزن در حضور زئولیت ZSM-5 در جدول های ۴ و ۵ آورده شده است. دو پارامتر مهم درصد تبدیل بنزن و درصد انتخاب پذیری محصولات تولیدی به شکل زیر تعریف می شوند:

$$\text{Benzene Conversion (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_0} \right) \times 100$$

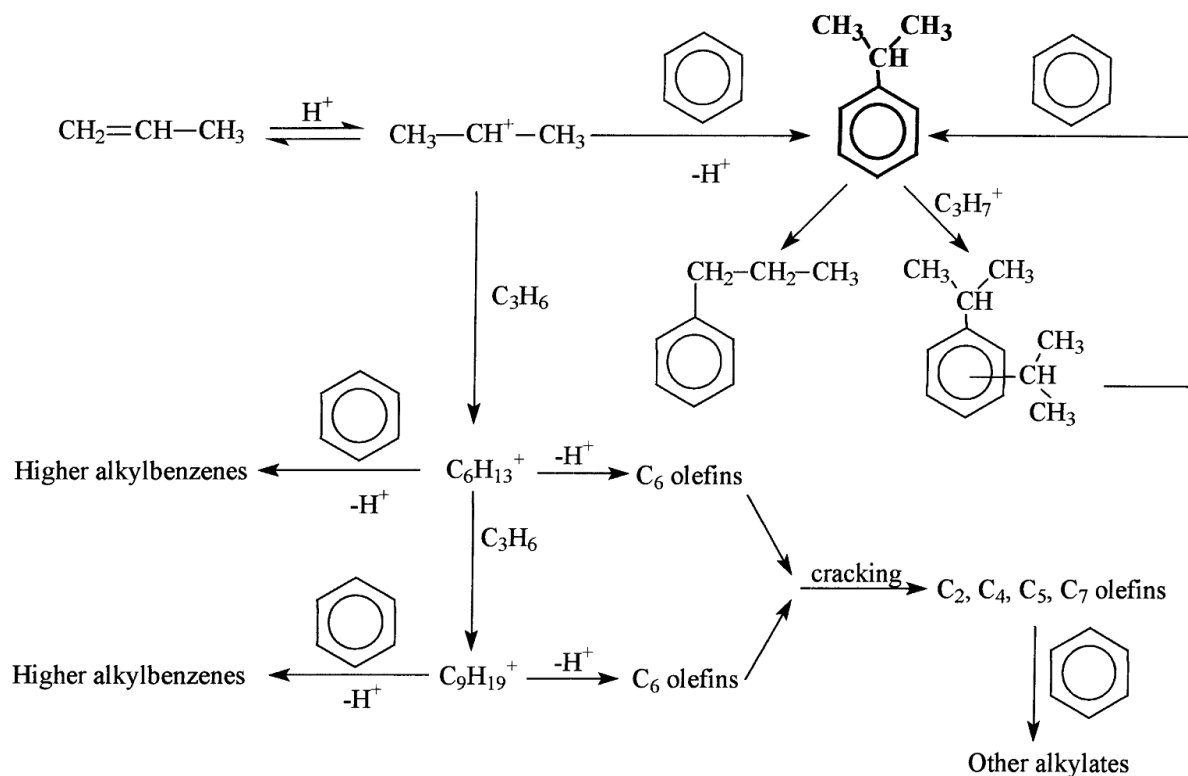
که در این رابطه C₀ غلظت اولیه بنزن و C_p غلظت بنزن در محصول می باشد.

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{C_i}{C_t} \times 100$$

¹ Gas Chromatography

² Helium Ionization Detector

در رابطه فوق Ci غلظت مواد موجود در محصول شامل کیومن، پروپیل بنزن، او۱-۳ دی ایزوپروپیل بنزن، او۱-۴ دی ایزوپروپیل بنزن و سایر مواد تولیدی می باشد. Ct مجموع غلظت های مواد موجود در محصول است. مکانیسم واکنش بنزن با پروپیلن و محصولات احتمالی در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. مکانیسم واکنش بنزن با پروپیلن در حضور کاتالیست اسیدی و محصولات جانبی [۱].

۳-۱- تاثیر غلظت خوراک

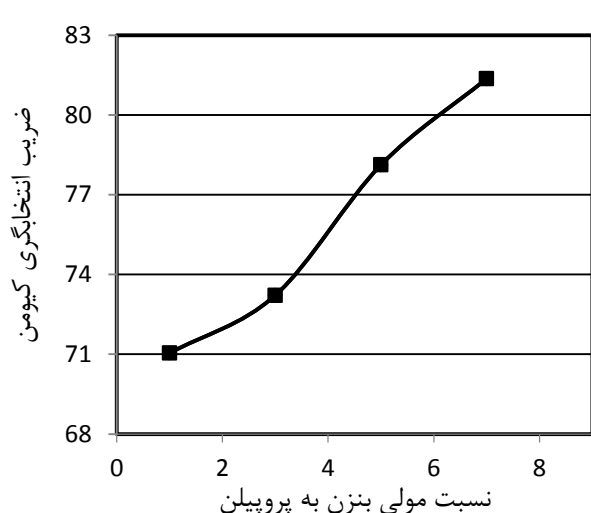
تاثیر نسبت مولی بنزن به پروپیلن بر درصد تبدیل بنزن و درصد انتخاب پذیری محصولات در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس و در حضور یک گرم کاتالیست در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴. تاثیر غلظت های مختلف خوراک بر تبدیل بنزن و توزیع محصول در آلکیلایون بنزن موجود در برش بنزن با استفاده از پروپیلن در حضور زئولیت ZSM-5.

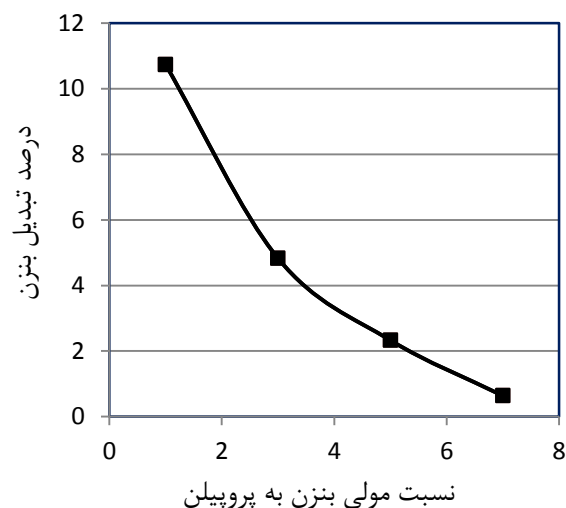
نسبت مولی بنزن به پروپیلن (B/P)				شرایط آزمایش
۷	۵	۳	۱	
۰/۶۳۸	۲/۳۳۰	۴/۸۳۰	۱۰/۷۳۷	درصد تبدیل بنزن
				انتخاب گری (%):
۸۱/۳۶۹	۷۸/۱۲۵	۷۳/۲۱۸	۷۱/۰۴۲	کیومن
۲/۶۲۹	۲/۳۱۵	۲/۳۱۸	۱/۸۸۷	پروپیل بنزن
۱/۴۸۸	۱/۵۵۱	۱/۶۷۸	۲/۰۹۱	۱ و ۳- دی ایزوپروپیل بنزن
۱/۶۱۲	۱/۷۷۸	۱/۸۹۲	۱/۹۳۴	۱ و ۴- دی ایزوپروپیل بنزن
۱۲/۹۰۰	۱۶/۲۳	۲۰/۸۹۴	۲۳/۰۴۶	سایر محصولات

وزن کاتالیست: ۱ گرم، دمای واکنش: ۱۷۰ درجه سلسیوس و زمان انجام واکنش: ۲ ساعت.

با توجه به داده های آزمایشگاهی به دست آمده، با افزایش نسبت مولی بنزن به پروپیلن از ۱ تا ۷ درصد تبدیل بنزن از ۱۰/۳۷۳٪ به ۰/۶۳۸٪ کاهش می یابد. در واقع با افزایش نسبت بنزن به پروپیلن، مقدار پروپیلن قابل دسترس برای انجام واکنش کاهش می یابد و در نتیجه واکنش کمتری بین بنزن و پروپیلن انجام می شود و درصد تبدیل بنزن کاهش می یابد. با توجه به شکل ۲ درصد تبدیل بنزن در نسبت مولی بنزن به پروپیلن ۷، ۰/۶۳۸٪ می باشد که مقدار بسیار کمی است و این نشان می دهد که با افزایش B/P به بیشتر از ۷، درصد تبدیل بنزن ناچیز خواهد شد.



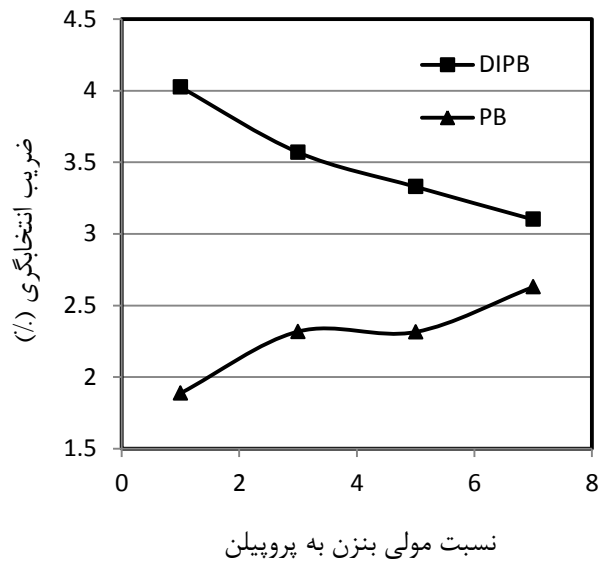
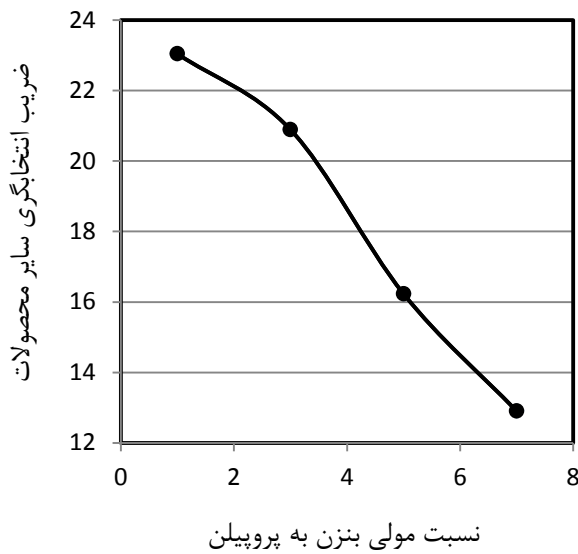
شکل ۳. تاثیر نسبت مولی (B/P) بر ضریب انتخابگری کیومن در آلکیلاسیون برش بنزن در حضور زئولیت ZSM-5.



شکل ۲. تاثیر نسبت مولی (B/P) بر درصد تبدیل بنزن در آلکیلاسیون برش بنزن در حضور زئولیت ZSM-5.

با توجه به نتایج بدست آمده، کیومن به عنوان محصول اصلی واکنش آلکیلاسیون بنزن است. تغییر ضریب انتخاب گری کیومن بر حسب تغییر نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) در شکل ۳ آمده است. با توجه به شکل ۳، افزایش نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) ضریب انتخاب گری کیومن افزایش می یابد. از واکنش کیومن با پروپیلن، دی ایزو پروپیل بنزن تولید می شود. نتایج حاصل از آزمایش ها نشان می دهد که در واکنش آلکیلاسیون بنزن با کاتالیست ZSM-5 دی ایزوپروپیل بنزن کمی تولید می شود. همچنین با افزایش نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) ضریب انتخاب گری دی ایزو پروپیل بنزن کاهش می یابد (شکل ۴). در واقع با افزایش نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) واکنش ترانس آلکیلاسیون^۱ دی ایزو پروپیل بنزن روی می دهد. در این واکنش، دی ایزو پروپیل بنزن با پروپیلن واکنش می دهد و کیومن تولید می شود. واکنش ترانس آلکیلاسیون سایر ترکیب های آروماتیکی سنگین تر مانند تری ایزوپروپیل بنزن و ... مشابه با دی ایزو پروپیل بنزن به تولید کیومن منجر می شود. به نظر می رسد با افزایش نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) واکنش ترانس آلکیلاسیون سبب افزایش ضریب انتخاب گری کیومن و کاهش ضریب انتخاب گری دی ایزوپروپیل بنزن و سایر آروماتیک های سنگین تر خواهد شد.

¹ transalkylation



شکل ۵. تاثیر نسبت مولی (B/P) بر تولید سایر محصولات تشکیل شده در آلکیلاسیون برش بنزن در حضور زئولیت ZSM-5.

شکل ۴. تاثیر نسبت مولی (B/P) بر تولید دی ایزو پروپیل بنزن و پروپیل بنزن در آلکیلاسیون برش بنزن در حضور زئولیت ZSM-5.

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۵، علاوه بر دی ایزوپروپیل بنزن، ضریب انتخاب گری سایر محصولات حاصل از آلکیلاسیون بنزن نیز با افزایش نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) کاهش می یابد. با توجه به نتایج تحقیقات دیگران [۳-۵] در فرآیند آلکیلاسیون بنزن علاوه بر کیومن و دی ایزو پروپیل بنزن، ترکیب های آروماتیکی سنگین و اولیگومرها^۱ نیز تشکیل می شود.

۳-۲- تاثیر دمای واکنش

نتایج داده های جدول ۵ نشان می دهد که دمای واکنش تاثیر زیادی بر واکنش آلکیلاسیون بنزن دارد. این داده ها در محدوده دمایی ۱۴۰-۲۰۰°C، نسبت مولی (بنزن/پروپیلن) مساوی با ۱ و در حضور یک گرم کاتالیست به دست آمده است.

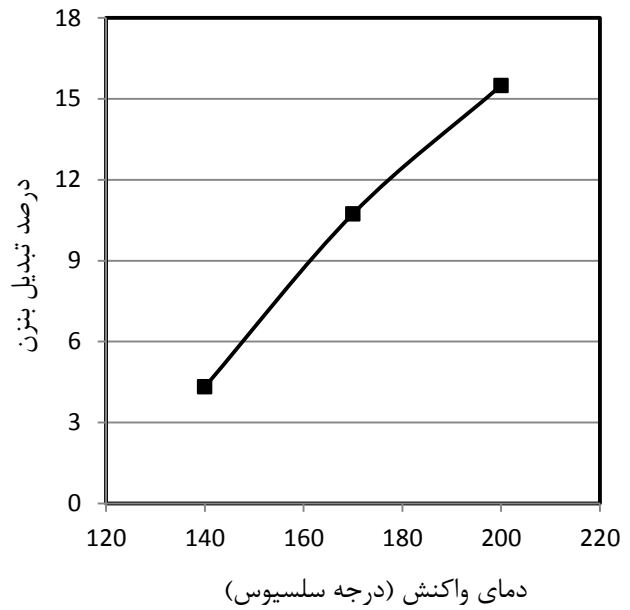
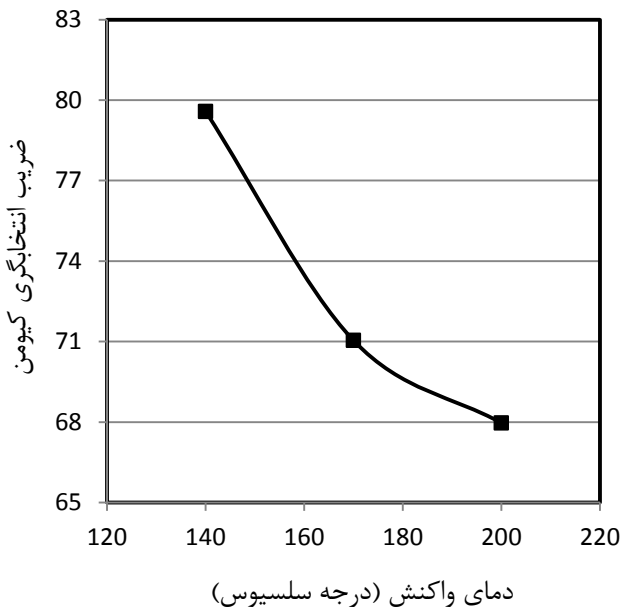
¹ Oligomer

جدول ۵. تاثیر دمای واکنش بر تبدیل بنزن و توزیع محصول در آلکیلایسیون بنزن موجود در برش بنزن با استفاده از پروپیلن در حضور زئولیت ZSM-5

۲۰۰	۱۷۰	۱۴۰	
۱۵/۴۹۷	۱۰/۷۳۷	۴/۳۲۳	درصد تبدیل بنزن
			انتخاب گری (%):
۶۷/۹۶۵	۷۱/۰۴۲	۷۹/۵۷۹	کیومن
۱/۴۶۹	۱/۸۸۷	۲/۲۸۹	پروپیل بنزن
۲/۱۷۴	۲/۰۹۱	۰/۳۵۲	۱ و ۳- دی ایزوپروپیل بنزن
۲/۲۳۹	۱/۹۳۴	۱/۳۶۸	۱ و ۴- دی ایزوپروپیل بنزن
۲۶/۱۵۳	۲۳/۰۴۶	۱۶/۴۱۳	سایر محصولات

وزن کاتالیست: ۱ گرم، نسبت مولی بنزن به پروپیلن: ۱ و زمان انجام واکنش: ۲ ساعت.

با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش دما از ۱۴۰ تا ۲۰۰°C، درصد تبدیل بنزن از ۴/۳۲۳ تا ۱۵/۴۹۷ افزایش می یابد. از طرفی ضریب انتخاب گری کیومن به عنوان محصول اصلی واکنش با افزایش دما، کاهش یافته است. این دو روند معکوس نیاز به یک نقطه بهینه دارد. در واقع افزایش دما سبب افزایش درصد تبدیل بنزن می شود که این مطلوب است اما از طرفی دیگر سبب کاهش ضریب انتخاب گری محصول اصلی واکنش می شود (شکل ۶ و ۷).



شکل ۶. تاثیر دمای واکنش بر درصد تبدیل بنزن در آلکیلاسیون

شکل ۷. تاثیر دمای واکنش بر ضریب انتخابگری کیومن در

آلکیلاسیون برش بنزن در حضور زئولیت ZSM-5.

برش بنزن در حضور زئولیت ZSM-5.

با توجه به داده های جدول ۵، ضریب انتخاب گری دی ایزوپروپیل بنزن با افزایش دما، افزایش یافته است. علاوه بر دی ایزوپروپیل بنزن، ضریب انتخاب گری سایر محصولات شامل ترکیبات آروماتیکی سنگین و اولیگومرها نیز افزایش یافته است. افزایش ضریب انتخاب گری ترکیبات آروماتیکی سنگین و اولیگومرها سبب کاهش ضریب انتخاب گری محصولات اصلی از جمله کیومن شده است. ترکیبات آروماتیکی سنگین از آلکیلاسیون اضافی آروماتیک ها با پروپیلن به وجود می آیند. این ترکیبات دارای نقطه جوش بالا می باشند و تولید این ترکیبات در آلکیلاسیون برش های نفتی سبب تغییر خواص آن برش می شود. اولیگومرها نیز از ترکیب اولفین ها به وجود می آیند. تولید این ترکیبات سبب مسدود شدن دهانه پور های زئولیت که محل انجام واکنش می باشند، می شود و در نهایت باعث غیر فعال شدن کاتالیست می شوند.

تشکر و قدر دانی:

به این وسیله از پارک علم و فناوری دانشگاه سمنان به دلیل حمایت مالی از این تحقیق قدردانی و تشکر می شود.

- [1] C. Perego and P. Ingallina, *Catal. Today*. **73** (2002) 3.
- [2] K. S. Wong, PhD Thesis, University of Bath, *United Kingdom*, (2009).
- [3] B. Jacob, PhD Thesis, *Cochin University of Science and Technology*, India, (1998).
- [4] J. J. Chiu, D. J. Pine, S. T. Bishop and B. F. Chmelka, *J. Catal.* **221** (2004) 400.
- [5] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K. S. Seshadri, P. K. Sinha, V. Krishnasamy and K. B. Lal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **186** (2002) 173.
- [6] B. Viswanathan and B. Jacob, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **47** (2005) 1.
- [7] P. Levesque and L. H. Dao, *Appl. Catal.* **53** (1989) 157.
- [8] U. Sridevi, Narayan C. Pradhan, B. K. B. Rao, C. V. Satyanarayana and B. S. Rao, *Catal. Lett.* **79** (2002) 69.
- [9] Y. Du, H. Wang and S. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **179** (2002) 253.
- [10] M. W. Kasture, P. S. Niphadkar, V. V. Bokade and P. N. Joshi, *Catal. Commun.* **8** (2007) 1003.
- [11] Y. Du, H. Wang and S. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **179** (2002) 253.
- [12] K. H. Chandawar, S. B. Kulkarni and P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **4** (1982) 287.
- [13] J. J. Yuan and B. S. Gevert, *Indian. J. Chem. Technol.* **11** (2004) 337.
- [14] U. Sridevi, B. K. Bhaskar Rao and N. C. Pradhan, *Chem. Eng. J.* **83** (2001) 185.
- [15] J. Medina-Valtierra, O. Zaldivar, M. A. Sanchez, J. A. Montoya, J. Navarrete and J.A. de los Reyes, *Appl. Catal., A.* **166** (1998) 387.
- [16] M. Sasidharan, K. R. Reddy and R. Kumar, *J. Catal.* **154** (1995) 216.
- [17] D. Das, H. K. Mishra, A. K. Dalai and K. M. Parida, *Appl. Catal. A.* **243** (2003) 271.
- [18] K. J. Antony Raj and V. R. Vijayaraghanvan, *J. Chem. Sci.* **116**, **2** (2004) 107.
- [19] M. W. Kasture, P. S. Niphadkar, N. Sharanappa, S. P. Mirajkar, V.V. Bokade and P.N. Joshi, *J. Catal.* **227** (2004) 375.
- [20] S. Siffert, L. Gaillard and B. L. Su, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **153** (2000) 267.
- [21] Y. Zhang, H. Xing, P. Yang, P. Wu, M. Jia, J. Sun and T. Wu, *React. Kinet. Catal. Lett.* **90**, **1** (2007) 45.

